第 29 卷 第 1 期
2015 年 1 月
材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH
Vol. 29 No. 1
January 2015

镍钴锰/钛酸锂电池体系的热稳定性*

伍 科[1] 冯丽华[2] 陈 满[1] 刘邦金[1] 平 平[2] 王青松[2]

1. 中国南方电网有限责任公司调峰调频发电公司 广州 511400
2. 中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室 合肥 230026

摘 要 使用C80微量量热仪测试钛酸锂电池主要材料的热稳定性, 分析了正负极的热分解及其与电解液的反应热特性和电池体系的反应热特性。结果表明, 在镍钴锰三元正极材料与电解液共存时, 在升温条件下经历2次放热过程, 总反应热为 $-526.0\ J\cdot g^{-1}$, 反应活化能为273.8 $kJ\cdot mol^{-1}$; 在 $Li_4Ti_5O_{12}$ 负极材料与电解液共存时, 在升温条件下经历4次放热过程, 总反应热为 $-291.5\ J\cdot g^{-1}$, 反应活化能为61.8 $kJ\cdot mol^{-1}$。钛酸锂全电池体系的放热反应历程表现为正负极与电解液共存体系反应过程的叠加, 热失控的触发主要是负极与电解液的热反应引起, 而热失控的主要热量来自正极与电解液的放热反应。

关键词 无机非金属材料, 锂离子电池, 钛酸锂, 热稳定性

分类号 TB321 文章编号 1005-3093(2015)01-0075-06

Thermal Stability of $Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2/Li_4Ti_5O_{12}$ Battery

WU Ke[1] FENG Lihua[2] CHEN Man[1] LIU Bangjin[1] PING Ping[2] WANG Qingsong[2**]

1. China Southern Power Grid Power Generation Company, Guangzhou 511400, China

2. State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.51176183 and National High Technology Research and Development Program of China No.2011AA05A111.

Manuscript received June 13, 2014; in revised form July 2, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0551)63606455, E-mail: pinew@ust.edu.cn

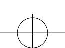
ABSTRACT The thermal stability of the main constructive materials for $Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2/Li_4Ti_5O_{12}$ batteries was evaluated using a C80 micro calorimeter. The thermal decomposition of anode and cathode, the heat of reactions of electrolyte with anode and cathode, and the heat of reactions of an integral cell were characterized. It follows that with rising temperature the system of anode $Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$/electrolyte undergoes two exothermic processes with a total heat generation of $-526.0\ J\cdot g^{-1}$ and activation energy of 273.8 $kJ\cdot mol^{-1}$; while the system of $Li_4Ti_5O_{12}$/electrolyte undergoes four exothermic processes with a total heat generation of $-291.5\ J\cdot g^{-1}$ and activation energy of 61.8 $kJ\cdot mol^{-1}$; the reaction processes for an integral cell are the overlap of the reaction processes occurred in the two half cells $Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$/electrolyte and $Li_4Ti_5O_{12}$/electrolyte. The heat runaway phenomenon is triggered by the reactions of the anode/electrolyte, while, of which the main heat source may come from the reactions of the cathode/electrolyte.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, lithium ion battery, $Li_4Ti_5O_{12}$, thermal stability

锂离子电池有能量密度大、输出功率高、充放电寿命长、环境友好、工作温度范围宽、自放电小、电压高、放电平稳等优点, 广泛应用于各种电子产品、电动汽车及储能系统中。但是, 锂离子电池在过充电时产生热量的积累易引起电池爆炸, 在意外短路、热辐射时也容易发生爆炸[1]。锂离子电池的爆炸, 主要是电池材料之间的化学反应放热引起的[2]。可能的放热反应有: 电解液在负极的反应、电解液的热分解、电解液在正极的氧化等[3]。这些反应放出的热量使电池升温, 从而使反应加剧。当热量积累到一定程度时, 便可能引起爆炸。

目前, 关于锂离子电池材料热稳定性的研究主要使用加速量热仪(ARC)或差示扫描量热仪(DSC)等设备。但是, 由于ARC自身的限制, 只能测试到放热反应, 不能测量有吸热现象的反应。因此, 实验结果与实际过程有一定的差别[4]。使用DSC时, 反应产生的气体使内部压力大大提高, 造成反应产物溢出, 从而改变了实验条件, 不能反映真实的化学反

* 国家自然科学基金51176183和国家高新技术研究发展计划2011AA05A111资助项目。
2014年6月13日收到初稿; 2014年7月2日收到修改稿。
本文联系人: 王青松



应过程[4]。C80微量量热仪是一种灵敏度非常高的新一代热分析仪，能很好地解决上述问题。本文使用C80微量量热仪研究镍钴锰三元正极材料($Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$, NCM)、钛酸锂负极材料($Li_4Ti_5O_{12}$)、电极材料与电解液、全电池的放热特性，分析锂离子电池内部主要产热过程。

1 实验方法

1.1 样品制备

镍钴锰三元($Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$)正极材料、钛酸锂($Li_4Ti_5O_{12}$)负极材料及1 mol/L $LiPF_6$/碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二乙酯(DEC)+碳酸二甲酯(DMC)电解液均为商品化产品。$Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$电极由90%的$Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$、5%的乙炔黑和5%的聚偏氟乙烯(PVDF)构成。$Li_4Ti_5O_{12}$电极由84%的$Li_4Ti_5O_{12}$、8%乙炔黑和8%的PVDF构成。电极材料调浆后，用400 μm厚的刀头在铝箔上拉膜，制成集流体。将集流体置于干燥箱中，在110℃下隔夜烘干，然后用冲片机将集流体制成直径14 mm的圆形极片。

将极片置入氩气手套箱，组装成CR2032纽扣半电池。电池的正极为$Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$电极或$Li_4Ti_5O_{12}$电极，负极为锂片，隔膜为聚丙烯和聚乙烯双层膜(PP/PE)。将$Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$正极半电池在0.1 C的倍率下先充电至4.2 V，再放电至2.0 V，依此循环1.5次。最后充至4.2 V时，再恒压充电1 h。$Li_4Ti_5O_{12}$负极半电池也在0.1 C的倍率下，先放电至1.0 V，再充电至2.5 V，依此循环1.5次。最后放电至1.0 V。

把充电至4.2 V状态的正极半电池和放电至1.0 V状态的负极半电池在氩气手套箱内拆开，获取电极极片，使用DMC清洗2次，以去除残留在电极活性物质中的$LiPF_6$。将清洗后的电极极片在手套箱内干燥2 h，使DMC挥发掉，然后用药勺将活性物质轻轻刮下。将活性物质与电解液添加到高压反应池，进行C80实验。其中正极活性物质与电解液的质量比为2.48∶1，负极活性物质与电解液的质量比为2.45∶1，使用活性物质和电解液二者的总质量计算单位质量物质体系的发热量。

1.2 实验仪器

C80微量量热仪，适用于化学反应的热特性测定[5]。测温范围为室温至300℃，恒温控制精度为±0.001℃，升温速率范围为0.01-2.00℃·min^{-1}；分辨率为0.1 mW；感度极限为1 μW；所用试样质量为1-10 g。实验中使用等规格的参比池和反应池，池的内径为15 mm，体积均为8.5 L。在氩气手套箱内把C80测试样品装入高压反应池，密封后取出进行实验。升温范围设为30-300℃，升温速率为0.2℃·min^{-1}。

2 结果和讨论

2.1 正极$Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$及其与电解液共存体系的热稳定性

图1给出了脱锂正极$Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$的升温热流曲线。可以看出，$Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$在170.4℃之前几乎没有放热反应，在170.4℃与213.5℃之间出现一个放热峰，在194.7℃处达到峰值，放热量为-7.8 J·g^{-1}，该分解过程可能为正极表面亚稳定层物质的分解。此后，$Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$持续放热，直到测试的结束温度300℃。整个过程的放热量为-52.2 J·g^{-1}。实验结果表明，镍钴锰三元正极材料具有良好的热稳定性。也有研究表明，该材料在高温下有稳定的循环性能，保持较高的可逆容量[6]。

图2给出了$Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$及电解液共存时的升温热流曲线。从图2可以看出，与电解液共存时，随着温度的升高共存体系在193.0℃开始经历微小

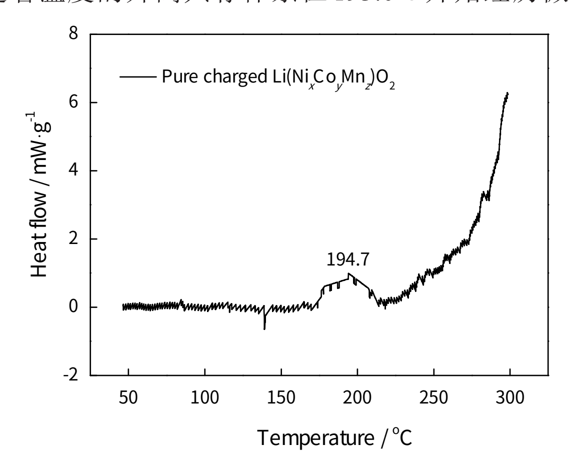


图1 $Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$正极材料升温时的热流曲线

Fig.1 Heat flow curve of $Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$ anode materials

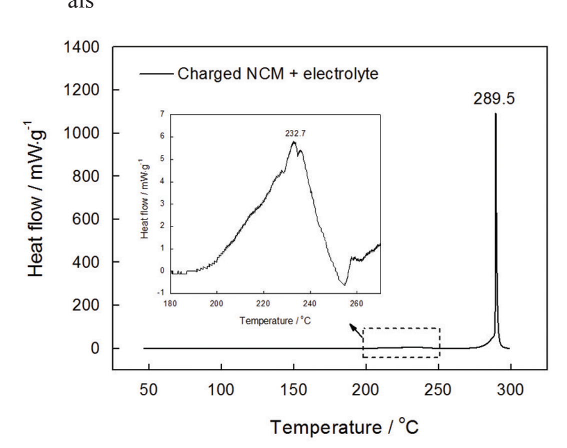


图2 $Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$与电解液共存体系的热流曲线

Fig.2 Heat flow curve of $Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$ co-exists with electrolyte

的放热过程, 并在232.7℃达到放热峰值, 放热量为−44.6 J•g^{-1}。随后在270.1℃开始发生剧烈的放热反应, 在289.5℃处达到峰值, 放热量为−481.4 J•g^{-1}, 整个过程的放热量为−526.0 J•g^{-1}。将图2中第一个小放热峰放大之后与图1中单一$Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$的热流曲线相比, 结果表明, 该过程为$Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$引起的放热过程, 随后出现的第二个尖锐的放热峰为$Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$与电解液发生的剧烈的放热反应。由于该反应迅速释放出大量的热量, 如果热量得不到及时释放, 电池便有爆炸的危险。

2.2 负极$Li_4Ti_5O_{12}$及其与电解液共存体系的热稳定性

具有尖晶石结构的$Li_4Ti_5O_{12}$有着良好的循环性能和较高且平稳的工作电压, 是极具发展前景的锂离子电池负极材料[7]。$Li_4Ti_5O_{12}$在充放电时发生的反应如下式[8]为

$$Li^{8a}[Li_{1/3}Ti_{5/3}]^{16d}O_4^{32e}+xLi\leftrightarrow Li_{1+x}^{16c}[Li_{1/3}Ti_{5/3}]^{16d}O_4^{32e}$$

对钛酸锂负极进行嵌锂后进行C80热分析, 得到图3所示的升温热流曲线。从图3可见, 嵌锂$Li_4Ti_5O_{12}$从185.9℃开始放热, 在223.5℃处达到峰值, 总的放热量为−71.5 J•g^{-1}。温度高于282.8℃以后, 曲线出现一个较小的吸热峰, 峰值所对应的温度为293.5℃, 吸热量为0.4 J•g^{-1}。

图4给出了$Li_4Ti_5O_{12}$与电解液共存时的升温热流曲线, 整个过程有4个放热段。在89.2−107.1℃, 有一个尖锐的放热峰, 峰值在94.7℃, 放热量为−32.9 J•g^{-1}。该阶段虽然发热量较小, 但是由于发生在低温段, 可能因热量的累积而引起更多的反应发生。第2个放热阶段发生在107.1−172.5℃, 放热峰的峰值在141.5℃, 放热量为−71.1 J•g^{-1}。第3个放热段的温度范围是172.5−233.1℃, 放热峰在264.2℃, 放热量为−97.8 J•g^{-1}。最后的放热段较为平缓, 峰值处在264.2℃, 放热量为−89.7 J•g^{-1}。以上这4个阶段的总放热量为−291.5 J•g^{-1}。

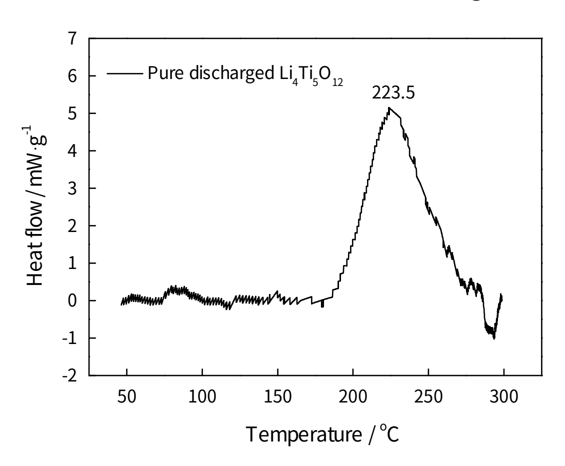


图3 $Li_4Ti_5O_{12}$负极材料的升温热流曲线

Fig.3 Heat flow curve of $Li_4Ti_5O_{12}$

图4涉及的电解液包含了EC、DEC和DMC, 使得反应过程复杂。为分析图4中各个放热峰的放热过程, 分别对1.0 mol/L $LiPF_6$/EC+DEC和1.0 mol/L $LiPF_6$/EC+DMC进行了热分析, 其热流曲线如图5所示。它们的放热峰峰值所对应温度分别为194℃和204℃。而在图4中, $Li_4Ti_5O_{12}$和电解液共存体系的第3个放热段峰值所对应的温度为209.2℃, 这三者的温度较为接近。所以该阶段除了$Li_4Ti_5O_{12}$自身的热分解, 也伴随着电解液的分解。$LiPF_6$在电解液中易发生的反应为

$$LiPF_6(s)\leftrightarrow LiF(s)+PF_5(g)$$

PF_5是一种很强的路易斯酸, 会破坏EC的环状结构, 使之发生吸热反应, 分解生成聚氧化乙烯(PEO)聚合物和二氧化碳[9]。如图5所示, 180℃处的吸热峰即为该吸热反应。

接着, 它可能与DEC发生的反应[10-12]有

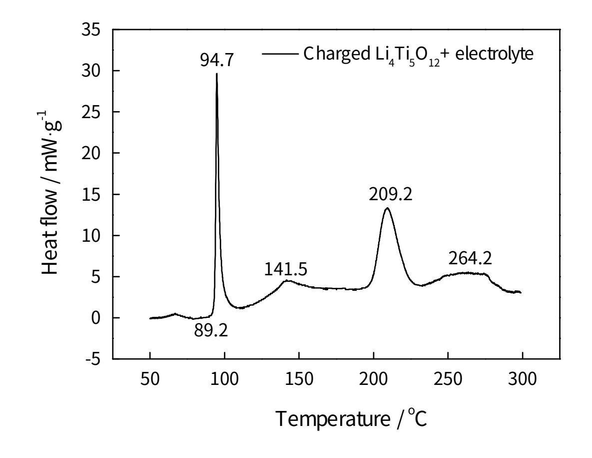


图4 $Li_4Ti_5O_{12}$与电解液共存体系的升温热流曲线

Fig.4 Heat flow curve of $Li_4Ti_5O_{12}$ co-exists with electrolyte

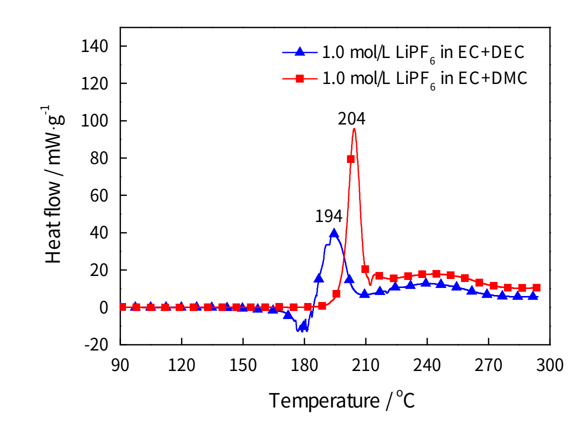


图5　1.0 mol/L $LiPF_6$/EC+DEC和1.0 mol/L $LiPF_6$/EC+DMC的升温热流曲线

Fig.5 Heat flow curves of 1.0 mol/L $LiPF_6$/EC+DEC and 1.0 mol/L $LiPF_6$/EC+DMC

$C_2H_5OCOOC_2H_5 + PF_5 \rightarrow C_2H_5OCOOPF_4 + HF + C_2H_4$

$C_2H_5OCOOC_2H_5 + PF_5 \rightarrow C_2H_5OCOOPF_4 + C_2H_5F$

$C_2H_5OCOOPF_4 \rightarrow PF_3O + CO_2 + C_2H_4 + HF$

$C_2H_5OCOOPF_4 \rightarrow PF_3O + CO_2 + C_2H_5F$

$C_2H_5OCOOPF_4 + HF \rightarrow PF_4OH + CO_2 + C_2H_5F$

而PF_5与DMC可能发生的反应[13]为

$CH_3OCOOCH_3 + PF_5 \rightarrow CH_3OCOOPF_4 + CH_3F$

$CH_3OCOOCH_3 + LiPF_6 \rightarrow CH_3PF_6 + CH_3OLi + CO_2$

可以看出, 与未含电解液时$Li_4Ti_5O_{12}$的热行为相比, 加入电解液后$Li_4Ti_5O_{12}$与电解液的共存体系反应的开始温度降低到89.2℃; 随着温度的升高共存体系的产热反应加快, 分别在94.7℃, 141.5℃, 209.2℃和264.2℃出现明显的放热峰, 体系产生更多的热量。如果在低温阶段产生的热量没有及时释放, 就会使电池温度升高, 引起电池热失控的发生。

2.3 钛酸锂全电池的热效应

全电池、正极材料与电解液、负极材料与电解液以及隔膜的热流曲线与温度的关系图, 如图6所示。为清晰的表现热流曲线, 将重叠部分的曲线进行放大。单位质量热流量的计算是基于测得热流与体系总质量的比值, 而全电池的质量比其它体系的质量大, 因此表现出全电池的热流峰值要比相应的正极/负极+电解液的混合体系热流峰值小。具体的全电池反应阶段为:

1)全电池体系中最早发生放热反应的是钛酸锂负极表面的亚稳定物质。从负极与电解液共存体系的热行为可以看出, 体系在89.2℃开始放热, 在94.7℃处到达第一个放热峰。在全电池的热行为中, 在85-100℃之间有一个小的放热峰, 89.6℃时达到峰值, 放热量为$-4.9\ J\cdot g^{-1}$。两个放热峰基本一致,

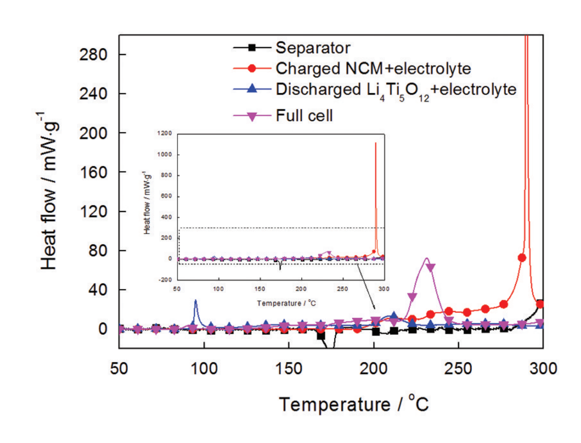


图6 镍钴锰/钛酸锂全电池升温热流曲线图

Fig.6 Heat flow curves of $Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2/Li_4Ti_5O_{12}$ full cell

因此可以说明该过程为钛酸锂负极表面亚稳定物质的分解过程。该过程的放热量虽然较小, 但是为后期的反应提供热量的初始积累, 导致电池温度的升高。

2)随着温度的升高, 全电池体系从123.5℃再次开始缓慢放热。由于正极材料与电解液在此温度范围仍未有明显放热反应, 该缓慢放热过程主要由负极与电解液体系在125-200℃之间的放热引起。

3)在171.5℃处全电池体系表现出一个较小的放热降低过程, 此吸热峰将125-200℃之间的放热减弱, 体系直到175℃才继续放热。由隔膜的热行为可以看出, 该过程主要是全电池中的隔膜熔融吸热引起的。

4)在175-213.5℃之间, 全电池体系表现出放热; 与第2阶段中的放热程度相比, 该阶段放热行为稍许增强。主要原因是, 随着隔膜的熔融, 正极、负极材料逐渐接触并发生内部短路, 进而引发短路放热。

5)从213.5℃到256.2℃有一个较大的放热峰, 峰值处对应的温度为230.9℃。与正负极材料+电解液体系的热行为分别对比分析, 可以看出, 该放热峰是由负极材料在200-227℃, 正极材料在200-260℃之间分别与电解液发生的热反应共同引起的。由上述分析可知, 该阶段的产热主要是正极材料与电解液体系的贡献。因此, 本阶段的热反应以正极材料在200-260℃之间的放热为主。整个过程总的反应热为$-558.7\ J\cdot g^{-1}$。

6)温度高于250℃后, 全电池的放热不明显, 主要的反应结束。

以上分析表明, 首先引起电池内部热量开始积累的, 是钛酸锂负极表面亚稳定物质的分解, 随后正负极均与电解液发生反应, 但是正极材料与电解液之间的反应放热量最大。正极材料与电解液之间在高温区的反应, 是引起电池剧烈燃烧甚至爆炸的主要原因。

2.4 电极材料热分解动力学

根据电极材料及全电池在升温下的热流数据, 可计算出样品发生放热分解反应的化学热力学和动力学参数(包括反应热、反应级数、反应活化能、指前因子等)。假设电极材料的热分解以及与电解液之间的反应均遵循Arrhenius定律, 且反应级数为1, 依据升温热流数据, 反应速率方程为

$$\frac{dx}{dt} = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-x)^n \tag{1}$$

式中$x=(M_0-M)/M$为转化百分率; A为指前因子, s^{-1}; E为反应活化能, $J\cdot mol^{-1}$; R为气体常数, $J\cdot K^{-1}\ mol^{-1}$;

T为系统温度, K; n为反应级数; t为时间, s。另外, M为任意时刻反应物质量, g; M_0为反应物初始质量, g。将x代入上式, 可得

$$-\frac{\mathrm{d}M}{M_0\mathrm{d}t}=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left(\frac{M}{M_0}\right)^n \tag{2}$$

在反应的初始阶段可以忽略反应物的消耗, 因而M近似于M_0, 即可取M=M_0。

单位质量物质体系的发热量为ΔH, 即

$$\Delta H=\frac{1}{M}\int_{t_0}^{t_{\mathrm{end}}}\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t \tag{3}$$

式中t_0为反应开始时间; t_{end}为反应终止时间。

将式(3)带入式(2), 则化学反应的放热方程为

$$\frac{\mathrm{d}H/\mathrm{d}t}{\Delta HM_0}=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{4}$$

对式(4)取自然对数, 可得

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}H/\mathrm{d}t}{\Delta H\cdot M_0}\right)=\frac{E}{R}\cdot\frac{1}{T}+\ln A \tag{5}$$

作 $\ln\left(\frac{\mathrm{d}H/\mathrm{d}t}{\Delta H\cdot M_0}\right)-\frac{1}{T}$ 曲线, 选择曲线中反应开始阶段的部分进行线性回归, 可以得到一条直线, 根据该直线的斜率和截距可计算出反应的指前因子A和反应活化能E的值[14]。活化能表征反应物要达到活化状态时所需的能量, 此能量越大反应越难进行。指前因子, 表示反应物每碰撞一次发生反应的概率。图7给出了$Li_4Ti_5O_{12}$与电解液共存体系的$\ln\left(\frac{\mathrm{d}H/\mathrm{d}t}{\Delta H\cdot M_0}\right)-\frac{1}{T}$ 曲线。根据该直线的斜率可计算出$Li_4Ti_5O_{12}$与电解液共存体系的活化能为61.8 kJ•mol^{-1}, 指前因子为9.8×10^2 s^{-1}。用同样的方法可求得其他

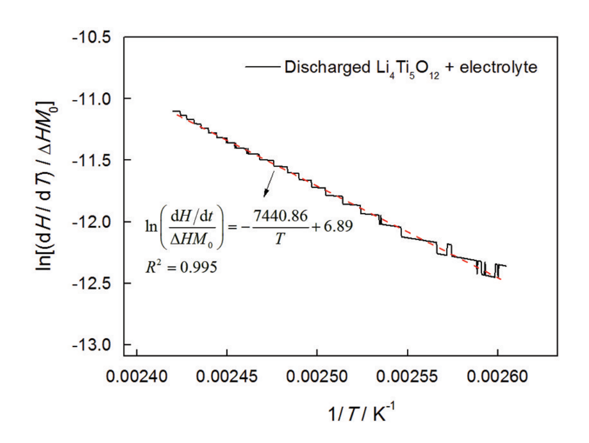


图7　$Li_4Ti_5O_{12}$与电解液共存体系的 $\ln\left(\frac{\mathrm{d}H/\mathrm{d}t}{\Delta H\cdot M_0}\right)-\frac{1}{T}$ 曲线

Fig.7 Curve of $\ln\left(\frac{\mathrm{d}H/\mathrm{d}t}{\Delta H\cdot M_0}\right)-\frac{1}{T}$ for $Li_4Ti_5O_{12}$ and electrolyte

表1 钛酸锂电池材料热力学和动力学参数

Table 1 Thermodynamics and kinetics parameters of $Li_4Ti_5O_{12}$ battery

Serial No.	Thermal analysis object	ΔH/J•g^{-1}	E/kJ•mol^{-1}	A/s^{-1}
1	$Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$ cathode	−52.2	465.8	6.9×10^{48}
2	$Li_4Ti_5O_{12}$ anode	−71.5	521.3	4.1×10^{53}
3	$Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$ cathode+electrolyte	−526.0	273.8	8.6×10^{24}
4	$Li_4Ti_5O_{12}$ anode+electrolyte	−291.5	61.8	9.8×10^{2}

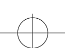
三个体系的活化能和指前因子, 如表1所示。比较表1中被测试体系的热动力学参数, 可以看出, 负极材料与电解液共存时其体系的反应活化能最小, 为61.8 kJ•mol^{-1}。这说明, 负极材料和电解液共存的体系较易发生化学反应, 因此负极材料和电解液共存时其热稳定性最差。正极材料和电解液的反应活化能为273.8 kJ•mol^{-1}, 说明正极材料和电解液共存体系的热稳定性优于负极材料和电解液的共存体系。当体系中没有电解液时, 正极材料反应活化能较负极材料的低, 同时正极材料热分解开始温度较负极材料热分解温度低15.5℃, 说明电极材料不与电解液共存时, NCM正极材料的热稳定性比$Li_4Ti_5O_{12}$负极材料的热稳定性差。

3 结　论

1. 单一的NCM正极材料或钛酸锂负极材料在升温情况下释放的热量较少, 热稳定性高。当与电解液共存时体系的产热量增加, 热稳定性降低。NCM正极材料与电解液混合后第一个反应的反应热由−7.8 J•g^{-1}增加到−44.6 J•g^{-1}, 总反应热增加到−526.0 J•g^{-1}。钛酸锂负极与电解液混合后其反应开始温度由185.9℃降低到89.2℃, 总放热量由−71.5 J•g^{-1}增到−291.5 J•g^{-1}。

2. 全电池体系所经历的放热反应过程为正极与电解液、负极与电解液体系产热叠加的结果, 总的反应热为−558.7 J•g^{-1}。在正极与电解液后期的急剧放热过程中, 产热不及时散失可能导致爆炸。

3. 负极材料与电解液共存时体系的反应活化能最小, 最易发生化学反应。正极材料和电解液共存体系的活化能高, 其热稳定性优于负极材料和电解液的共存体系。但是正极与电解液共存体系在高温



阶段产生的热量高, 一旦反应被触发, 其后果更严重, 可能引起爆炸。

参 考 文 献

1 WANG Qingsong, SUN Jinhua, YAO Xiaolin, CHEN Chunhua, Thermal behavior inside lithium-ion batteries, Chinese Journal of Applied Chemistry, **23**(5), 489(2006)
(王青松, 孙金华, 姚晓林, 陈春华, 锂离子电池中的热效应, 应用化学, **23**(5), 489(2006))

2 WANG Qingsong, SUN Jinhua, CHEN Sining, YAO Xiaolin, CHEN Chunhua, Research progress in thermal safety of Li-ion batteries, Battery Bimonthly, **135**(3), 240(2005)
(王青松, 孙金华, 陈思凝, 姚晓林, 陈春华, 锂离子电池热安全性的研究进展, 电池, **135**(3), 240(2005))

3 Q. S. Wang, P. Ping, X. J. Zhao, G. Q. Chu, J. H. Sun, C. H. Chen, Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery, Journal of Power Sources, **208**, 210(2012)

4 J. H. Sun, X. R. Li, K. Hasegawa, G. X. Liao, Thermal hazard evaluation of complex reactive substance using calorimeters and dewar vessel, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **6**(3), 883 (2004)

5 WANG Qingsong, SUN Jinhua, Study on the materials thermal properties of lithium ion secondary batteries by using C80 calorimeter, Chinese Journal of Power Sources, **31**(8), 592(2007)
(王青松, 孙金华, 用C80量热仪研究锂离子蓄电池材料热特性, 电源技术, **31**(8), 592(2007))

6 O. Dolotko, A. Senyshyn, M. J. Mühlbauer, K. Nikolowski, H. Ehrenberg, Understanding structural changes in NMC li-ion cells by in situneutron diffraction, Journal of Power Sources, **255**, 198 (2014)

7 J. Wang, H. L. Zhao, Y. T. Wen, J. Y. Xie, Q. Xia, T. H. Zhang, Z. P. Z, X. F. Du, High performance $Li_4Ti_5O_{12}$ material as anode for lithium-ion batteries, Electrochimica Acta, **113**, 679(2013)

8 S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann, Evidence of two-phase formation upon lithium insertion into the $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$, Journal of the Electrochemical Society, **146**(3), 857(1999)

9 Q. S. Wang, J. H. Sun, X. L. Yao, C. H. Chen, C80 calorimeter studies of the thermal behavior of $LiPF_6$ solutions, Journal of Solution Chemistry, **35**(2), 183(2006)

10 T. Kawamura, A. Kimura, M. Egashira, S. Okada, J. Yamaki, Thermal stability of alkyl carbonate mixed-solvent electrolytes for lithium ion cells, Journal of Power Sources, **104**, 260 (2002)

11 J. S. Gnanaraj, E. Zinigrad, L. Asraf, H. E. Gottlieb, M. Sprecher, M. Schmidt, W. Geissler, D. Aurbach, A detailed investigation of the thermal reactions of $LiPF_6$ solution in organic carbonates using ARC and DSC, Journal of the Electrochemical Society, **150**, A1533 (2003)

12 K. Tasaki, K. Kanda, S. Nakamura, M. Ue, Decomposition of $LiPF_6$ and stability of PF_5 in li-ion battery electrolytes, Journal of the Electrochemical Society, **150**, A1628 (2003)

13 Y. Ono, Dimethyl carbonate for environmentally benign reactions, Pure and Applied Chemistry, **68**, 367(1996)

14 SUN Jinhua, DING Hui, *Evaluation of Chemical Thermal Hazard* (Beijing, Science Press, 2005)p.141-144
(孙金华, 丁 辉, 化学物质热危险性评价(北京, 科学出版社, 2005)p.141-144)

